

**Set Name Query**

side by side

**Hit Count Set Name**

result set

*DB=USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=OR*

<u>L20</u>	L19 and l17	112	<u>L20</u>
<u>L19</u>	(polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) near3 (surface\$1 or relief) with l16	142	<u>L19</u>
<u>L18</u>	(emboss\$4 or mold\$4 or master\$3).near3 (surface\$1 or relief) with l16	199	<u>L18</u>
<u>L17</u>	(emboss\$4 or mold\$4 or master\$3) near8 (surface\$1 or relief) with l16	350	<u>L17</u>
<u>L16</u>	((polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (emboss\$4 or mold\$4 or master\$3))	3199	<u>L16</u>
<u>L15</u>	((polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (emboss\$4 or mold\$4))	3154	<u>L15</u>
<u>L14</u>	(emboss\$4 or mold\$4) and l12	59	<u>L14</u>
<u>L13</u>	((polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (emboss\$4 or mold\$4)) and l6	204	<u>L13</u>
<u>L12</u>	((polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (emboss\$4 or mold\$4 or relief)) same l6	180	<u>L12</u>
<u>L11</u>	((polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (emboss\$4 or mold\$4)) same l6	50	<u>L11</u>
<u>L10</u>	L6 same l7	2516	<u>L10</u>
<u>L9</u>	L6 same grating\$1	20	<u>L9</u>
<u>L8</u>	L6 and l1	18	<u>L8</u>
<u>L7</u>	(polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (phase or relief or surface or thin or emboss\$4 or mold\$4 or pattern)	26490	<u>L7</u>
<u>L6</u>	(polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with (developer or developing or development or photosensitive or photocur\$4 or photoresist\$1)	6550	<u>L6</u>
<u>L5</u>	L4 and l1	34	<u>L5</u>
<u>L4</u>	(phase or relief or surface or thin) near5 hologra\$6	8584	<u>L4</u>
<u>L3</u>	(phase or relief) with hologra\$6	4826	<u>L3</u>
<u>L2</u>	(polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) with hologra\$6	34	<u>L2</u>
<u>L1</u>	(polyimide\$1 or (poly near3 imide\$1)) same hologra\$6	75	<u>L1</u>

END OF SEARCH HISTORY

**WEST**☐ **Generate Collection** **Print**

L5: Entry 32 of 34

File: TDBD

Aug 1, 1987

TDB-ACC-NO: NN87081392

DISCLOSURE TITLE: Thermally Induced Surface Relief Holograms

PUBLICATION-DATA:

IBM Technical Disclosure Bulletin, August 1987, US

VOLUME NUMBER: 30

ISSUE NUMBER: 3

PAGE NUMBER: 1392 - 1393

PUBLICATION-DATE: August 1, 1987 (19870801)

CROSS REFERENCE: 0018-8689-30-3-1392

DISCLOSURE TEXT:

- Holograms on photoresist are recorded as surface relief modulations (SRH), as opposed to phase holograms which are refractive index modulations. Fabrication of SRH requires a layer 10 of resist, which is then exposed to the sinusoidal intensity distribution resulting from the interference of two mutually coherent laser beams 12, as depicted in the figure. Wet development transforms exposure variations into surface modulations in the resist, which in turn cause periodic phase changes giving rise to a diffraction pattern. Parameters that control diffraction efficiency, that is, the amount of incident illumination that is diffracted into the first order, are the wavelength-to-grating period ratio ( $go/d$ ), and the ratio of modulation depth to period ( $h/d$ ). The first parameter,  $go/d$ , is determined by the recording wavelength and the angle  $2r$  formed between the two recording wavefronts. The second parameter,  $h/d$ , is controlled by exposure and processing variables. Standard resists require wet development processing following exposure. In general, wet processing requires tight controls. Since the process window is narrow, in-situ monitoring of development \_\_\_\_\_ processes is required, as well as monitoring of the development concentration, temperature and pH, as these parameters tend to modify the response of the resist. A technique is described that eliminates "wet" processing, provides a wider process window, and allows good control over modulation depths. Probimide 300 series (348 and 337), a product of Ciba-Geigy, is a photosensitive polyimide that is normally developed with a wet developer. However, upon exposure, this photosensitive polyimide can be developed by thermal heating, to generate a surface relief grating or modulation which is thermally stable. The polymer is a negative system in that exposed portions are elevated relative to unexposed portions, following a thermal baking. The height, or the depth ( $h$ ), or delta thickness, is a function of the original thickness and exposure dose, thicker films requiring less exposure than thin films to obtain equal values of  $W$  or ( $h$ ). The surface relief hologram shows no deformation up to the glass transition temperature of approximately 350oC. The process is extremely simple and reproducible: 1. Spin Probimide 2. Pre-bake @ 85oC for 1 hour 3. Expose 4. Post bake @ 225oC for 1 hour. For smaller periods ( $d$  less than 0.9 microns) requiring shorter wavelengths and laser illumination, this polymer is sensitive to Mid-UV. Thus, a He-Cd light source ( $go = 0.32$  micron) is a reasonable choice for fabrication of SRH and/or large area zone plates.

SECURITY: Use, copying and distribution of this data is subject to the restrictions in the Agreement For IBM TDB Database and Related Computer Databases. Unpublished - all rights reserved under the Copyright Laws of the United States. Contains confidential commercial information of IBM exempt from FOIA disclosure per 5 U.S.C. 552(b)(4) and protected under the Trade Secrets Act, 18 U.S.C. 1905.

COPYRIGHT STATEMENT: The text of this article is Copyrighted (c) IBM Corporation 1987. All rights reserved.

**WEST**

Generate Collection

Print

L11: Entry 42 of 50

File: JPAB

Feb 13, 1996

PUB-NO: JP408039572A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08039572 A

TITLE: MANUFACTURE OF MOLD FOR MOLDING SYNTHETIC RESIN

PUBN-DATE: February 13, 1996

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KATAOKA, HIROSHI

UMEI, ISAO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI CHEM IND CO LTD

APPL-NO: JP06178062

APPL-DATE: July 29, 1994

INT-CL (IPC): B29 C 33/38

## ABSTRACT:

PURPOSE: To fit the molding wall surface forming the mold cavity of a metal main mold for several ten thousands of times of injection by eliminating the direct wear by injected a resin by a method wherein the molding wall surface is covered with a heat insulating layer, which is made of a heat resisting polymer and has a predetermined thickness, and then grain-like fine uneven surface is formed on the surface of the heat insulating layer with a photosensitive resin.

CONSTITUTION: The molding wall surface consisting of the mold cavity of a mold 1 made of steel material is covered with heat insulating layer 2 made of heat resistant resin. The thickness of the heat insulating layer 2 is set to be 0.05-1mm. On the surface of the heat insulating layer 2, a photosensitive polyimide 3 is applied. By exposing ultraviolet rays under the condition that a grain-like masking film 4 is put on the surface of the photosensitive polyimide and dissolving the un-exposed portion with solvent, a heat insulating layer covered mold having the grain-like surface is formed. Thus, the injected synthetic resin does not flow on the heat insulating layer 2 in such a manner that the resin drags the layer, resulting in preventing from directly wearing the molding wall surface and fitting it for several ten thousands of times of injection.

COPYRIGHT: (C)1996, JPO

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 13, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-155979

DERWENT-WEEK: 199616

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mould prodn for moulding synthetic resin - by coating mould wall surface with heat insulation layer of heat resistant polymer, etc

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

ASAHI KASEI KOGYO KK

ASAH

PRIORITY-DATA: 1994JP-0178062 (July 29, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08039572 A	February 13, 1996		008	B29C033/38

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP08039572A	July 29, 1994	1994JP-0178062	

INT-CL (IPC): B29 C 33/38; B29 K 77:00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP08039572A

BASIC-ABSTRACT:

In the prodn., the mould wall surface for forming the mould cavity of a main mould made of metal is coated with a heat insulation layer with a thickness of 0.05-1 mm made of a heat resistant polymer. On the surface of the heat insulation layer, embossing fine concaves and convexes are formed using a photosensitive resin.

Pref. the photosensitive resin is a photosensitive polyimide.

USE - The mould is useful for injection, blow moulding.

ADVANTAGE - Moulding prods. having weld lines not distinctly appreciated can be obtd. Conventional after-coating can be obviated.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: MOULD PRODUCE MOULD SYNTHETIC RESIN COATING MOULD WALL SURFACE HEAT INSULATE LAYER HEAT RESISTANCE POLYMER

DERWENT-CLASS: A32

CPI-CODES: A11-B05; A11-B10; A11-B12; A11-B12B; A11-C04C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P1081\*R F72 D01 ; P1092 P1081 P0635 F70 F72 D01 D60 F35 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-39572

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 C 33/38

8823-4F

// B 2 9 K 77:00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-178062

(22) 出願日 平成6年(1994)7月29日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 片岡 紘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 梅井 勇雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

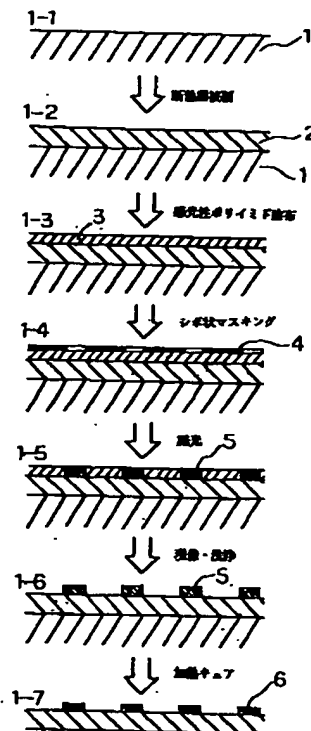
旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 合成樹脂成形用金型の製法

(57) 【要約】

【構成】 金属からなる主金型の型キャビティを形成する型壁面を、耐熱性重合体からなる0.05~1mm厚の断熱層で被覆し、更に該断熱層表面に感光性樹脂を用いてシボ状微細凹凸を形成する合成樹脂成形用金型の製法。

【効果】 本発明で得られた型表面がシボ状の断熱層被覆金型を用いることにより、ウエルドライン等の目立ちが少ない良好な成形品が得られる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 金属からなる主金型の型キャビティを形成する型壁面を、耐熱性重合体からなる0.05～1mm厚の断熱層で被覆し、更に該断熱層表面に感光性樹脂を用いてシボ状微細凹凸を形成する合成樹脂成形用金型の製法。

【請求項2】 感光性樹脂が感光性ポリイミドからなる請求項1記載の合成樹脂成形用金型の製法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は合成樹脂の成形用金型の製法に関する。更に詳しくはシボ状の微細凹凸表面を有する成形品を得る射出成形、ブロー成形等の成形に使用する金型の製法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】皮シボ状、ヘアライン状等の微細凹凸表面を有する成形品を得るには、金型表面が上記微細凹凸状の金型キャビティへ熱可塑性樹脂を射出して成形されている。型表面の形状付与における再現性を良くするには、通常、樹脂温度を高くしたり、射出圧力を高くする等の成形条件を選ぶことによりある程度達成できる。成形条件の中で最も大きな影響があるのは金型温度であり、金型温度を高くする程好ましい。しかし、金型温度を高くすると、加熱可塑化された樹脂の冷却固化に必要な冷却時間が長くなり成形能率が下がる。

【0003】金型温度を高くすることなく型表面の再現性を良くし、また、金型温度を高くしても必要な冷却時間が長くない方法が要求されている。金型に加熱用、冷却用の孔をそれぞれとりつけておき交互に熱媒、冷媒を流して金型の加熱、冷却を繰返す方法も行われているが、この方法は熱の消費量も多く、冷却時間が長くなる。

【0004】射出成形は複雑な形状の成形品が一度の成形で得られることに最大の長所があり、この長所を保持しつつ、金型内の冷却時間が長くならず、且つ、金型表面再現性を良くした成形品を成形することが要求されている。ブロー成形に於いても同様である。我々は既に断熱層被覆金型の断熱層表面をシボ状にした金型及びその製法について、特開平6-143294号公報で提案した。この中で、断熱層として直鎖型高分子量ポリイミドを用い、その表面をシボ状にするために、強アルカリ溶液でエッチングすることを示している。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、金型表面を断熱層で被覆した金型に於いて、

- 1) 複雑な形状の金型キャビティを有する金型に適用できる、
- 2) 冷却時間の増大が小さい、
- 3) 数万回の繰返し成形に耐える、

形品が得られる、

を達成することができる金型を経済的に製作する方法を提供することである。本発明は、断熱層被覆金型の表面を良好に、且つ、経済的にシボ状にする方法を提供することである。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、金属からなる主金型の型キャビティを形成する型壁面を、耐熱性重合体からなる0.05～1mm厚の断熱層で被覆し、更に該断熱層表面に感光性樹脂を用いてシボ状微細凹凸表面を形成する合成樹脂成形用金型の製法である。

【0007】更に本発明は、感光性樹脂が感光性ポリイミドからなる上記金型の製法である。金属から成る主金型の表面を合成樹脂から成る薄い断熱層で被覆することにより、成形品の型表面再現性を良くする方法については、多くの公知文献がある。しかし、従来これ等の金型は簡易金型として成形回数が少ない成形には使用できるものの、数万回の成形に耐える本格金型には鋼鉄等の強靱な材質で型キャビティを形成することがこれまでの常識である。射出成形では2mm厚程度の薄肉の型キャビティを高速で合成樹脂が射出されるため、鋼鉄等の強靱な材質で型キャビティを形成することが数万回の成形を行う本格金型ではこれまで必須と考えられている。

【0008】我々は、これについて更に深い研究を行い、主金型の表面を薄い合成樹脂で被覆しても、一定の条件を満たす合成樹脂から成る断熱層を使用すれば、数万回の射出成形に耐えることを発見した。すなわち、射出成形では、金型に射出された加熱可塑性樹脂は冷却された金型壁面に接触して接触面に直ちに固化層を形成し、引続き射出される樹脂は固化層と固化層の間を進行し、流動先端(flow front)に達すると、金型壁面の方向へ向かい、金型壁面と接して固化層となる。すなわち、射出される樹脂は金型壁面を上から押しつける様に流れ、金型壁面をひきずる様に流れない。従って、金型表面を選択された合成樹脂から成る薄い断熱層で被覆すれば、該断熱層は射出される樹脂で直接摩擦することは無く、数万回の射出成形に耐え得ることを見出した。

【0009】本発明は、この耐久性に優れた断熱層被覆金型の表面を、良好なしぼ状にする方法を示すものである。以下に本発明について詳しく説明する。本発明法により製作される金型に使用される合成樹脂は一般の射出成形やブロー成形等に使用できる熱可塑性樹脂であり、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム強化ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、塩化ビニール樹脂等である。合成樹脂には1～60%の樹

ゴム、ガラス繊維、カーボン繊維等の各種繊維、タルク、炭酸カルシウム、カオリン等の無機粉末等である。特に良好に使用できるのはゴム強化合成樹脂であり、その中で更に良好に使用できるのはゴム強化スチレン系樹脂である。ゴム強化ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂、MBS樹脂等は最も良好に使用できる。

【0010】本発明で作製される金型で成形される成形品は、弱電機器、電子機器等のハウジング、各種日用品、各種工業部品等の一般に使用される合成樹脂射出成形品であり、多点ゲートで成形され、多くのウエルドラインが発生する成形品に良好に応用できる。本発明に述べる金型からなる主金型とは、鉄又は鉄を主成分とする鋼材、アルミニウム又はアルミニウムを主成分とする合金、亜鉛合金、ベリリウム-銅合金等の一般に合成樹脂の成形に使用されている金属金型を包含する。特に鋼材から成る金型が良好に使用できる。

【0011】本発明で断熱層に用いる耐熱性重合体とは、ガラス転移温度が140℃以上、好ましくは160℃以上、及び／又は融点が230℃以上、好ましくは250℃以上の耐熱性重合体である。耐熱性重合体の熱伝導率は、一般に0.0001~0.002cal/cm

・sec・℃であり、金属より大幅に小さい。また、該耐熱性重合体の破断伸度は5%以上、好ましくは10%以上、更に好ましくは15%以上の靱性のある重合体が好ましい。破断伸度の測定法はASTMD638に準じて行い、測定時の引っ張り速度は5mm/分である。

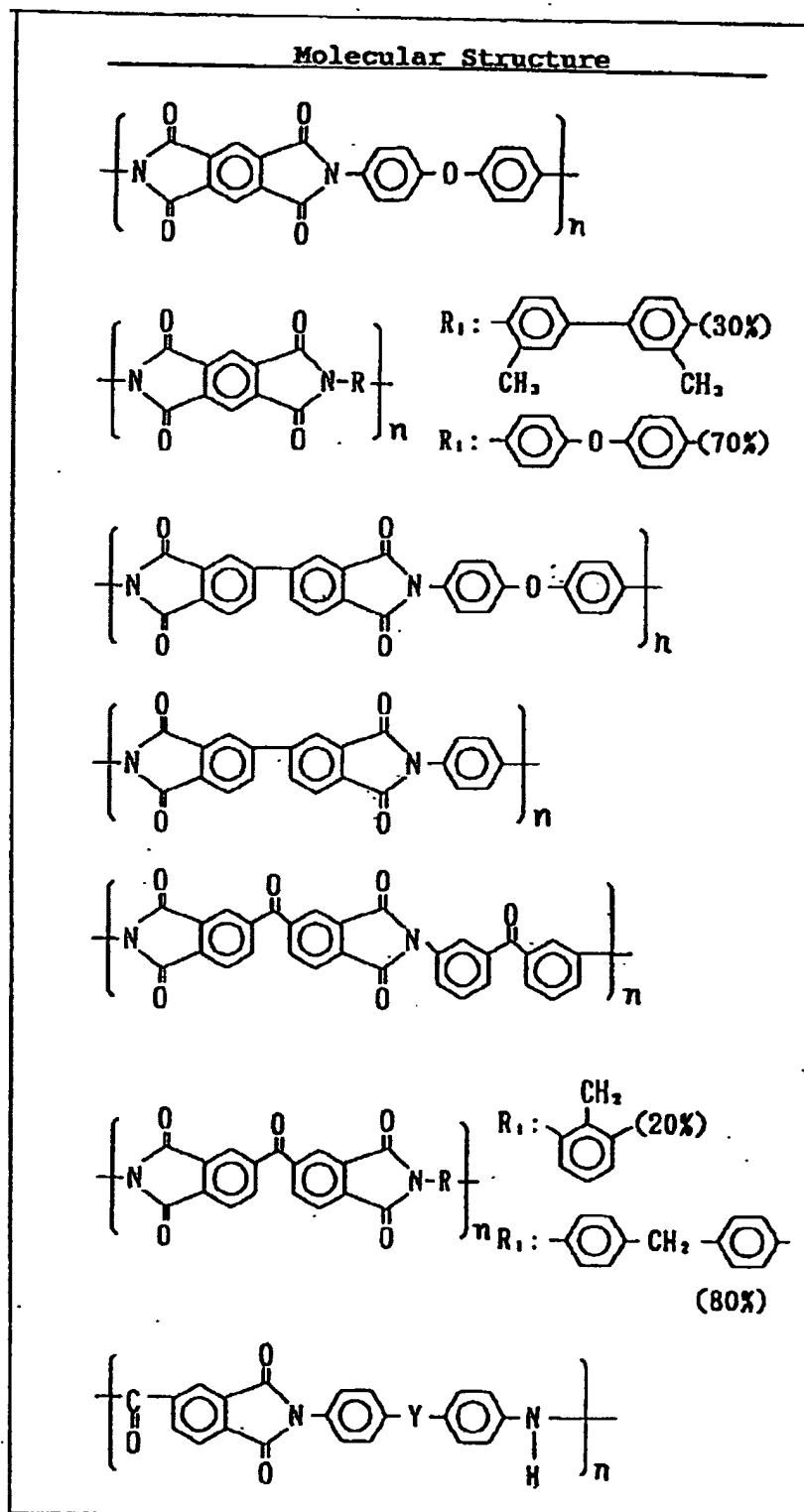
【0012】本発明で断熱層として良好に使用できる重合体は、主鎖に芳香環を有する耐熱性重合体であり、有機溶剤に溶解する各種非結晶性耐熱重合体、各種ポリイミド等が良好に使用できる。非結晶性耐熱重合体としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンエーテル等である。

【0013】ポリイミドは各種あるが、直鎖型高分子量ポリイミドや、一部架橋型のポリイミドが良好に使用できる。一般に直鎖型高分子量ポリイミドは破断伸度が大きく強靱であり、耐久性に優れており特に良好に使用できる。表1に示す直鎖型高分子量ポリイミド等は良好に使用できる。

【0014】

【表1】



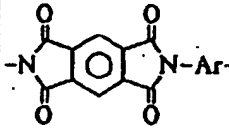
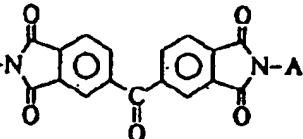
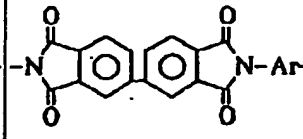


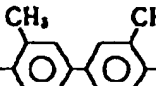
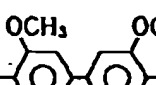



【0015】更に本発明では、断熱層と主金型の熱膨張係数が近い程好ましい。好ましくは断熱層の熱膨張係数は主金型の熱膨張係数の4倍以下、0.5倍以上であり、更に好ましくは3倍以下、0.6倍以上であり、最も好ましくは1.5倍以下、0.8倍以上である。合成樹脂の射出成形では成形中に繰り返し加熱/冷却が行わ

\*た、主金型を断熱層で被覆する時にも加熱/冷却が行われて応力が発生する。この応力がある値以上になると断熱層の剥離に至る。表2に低熱膨張ポリイミドの熱膨張係数の例を示す。各種低熱膨張ポリイミドは良好に使用できる。

【0016】

低熱膨張ポリイミドの熱膨張係数 [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]

	 Bifix Free		 Bifix Free		 Bifix Free	
	—	—	2.10	4.34	0.26	1.90
	0.59	1.83	2.17	4.37	0.54	0.92
	0.20	0.64	1.54	4.44	0.56	—
	1.37	2.29	4.91	6.37	—	5.28
	0.56	0.94	1.83	3.10	0.59	1.38

【0017】射出成形は複雑な形状の成形品を一度の成形で得られるところに経済的価値がある。この複雑な金型表面を耐熱性重合体で被覆し、且つ強固に密着させるには、耐熱性重合体溶液および／又は耐熱性重合体前駆体溶液を塗布し、次いで加熱して耐熱性重合体を形成させることが最も好ましい。従って、本発明の耐熱性重合体あるいは耐熱性重合体前駆体は溶剤に溶解できることが好ましい。

【0018】可とう性が付与されたエポキシ樹脂、シリコーン系樹脂、メラミン系樹脂等も同様に良好に使用できる。特に可とう性が付与された変性エポキシ樹脂は良好に使用できる。本発明の断熱層と主金型との密着力は大きいことが好ましく、室温で0.5kg/10mm巾以上が好ましく、更に好ましくは0.8kg/10mm巾以上、特に好ましくは1kg/10mm巾以上である。これは密着した断熱層を10mm巾に切り、接着面と直角方向に20mm/分の速度で引張った時の剥離力である。この剥離力は測定場所、測定回数によりかなりバラツキが見られるが、最小値が大きいことが重要であり、安定して大きい剥離力であることが好ましい。本発明に述べる密着力は金型の主要部の密着力の最小値である。

【0019】断熱層の厚みは0.05mmから1mmの範囲で適度を選択される。特に好ましくは0.1から0.5mmである。主金型表面を耐熱性樹脂からなる断熱層で被覆し、その断熱層表面に射出された加熱樹脂が接触すると、型表面は樹脂の熱を受けて昇温する。断熱層の熱伝導率が小さいほど、また、断熱層が厚いほど、

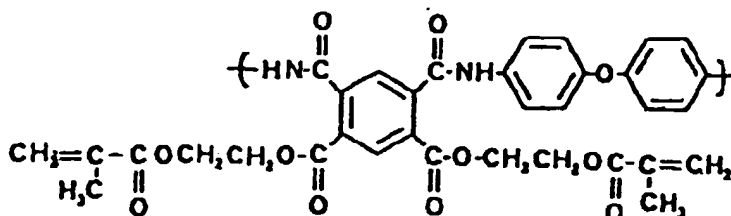
\* 脂が冷却された型表面に接触してから、少なくとも0.1秒の間、型表面温度が成形される樹脂の軟化温度以上の状態であることが好ましい。型表面に断熱層が無い場合には、0.01秒後には型表面温度は殆ど主金型温度と同一温度となるが、適度な厚みの断熱層で被覆することで、少なくとも0.1秒の間型表面を軟化温度以上の状態にすることができる。

【0020】射出成形時の型表面温度の変化は、合成樹脂、主金型、断熱層の温度、比熱、熱伝導率、密度、結晶化潜熱等から計算できる。例えば、ADINA及びADINAT（マサチューセッツ工科大学で開発されたソフトウェア）等を用い、非線形有限要素法による非定常熱伝導解析により計算できる。

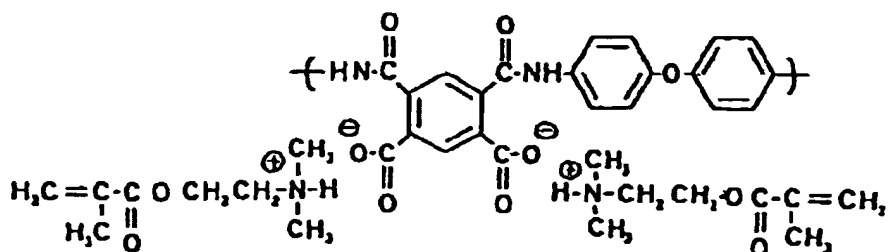
【0021】ここに述べる樹脂の軟化温度とは合成樹脂が容易に変形し得る温度であり、非結晶性樹脂ではビカッ軟化温度（ASTM D1525）、硬質結晶性樹脂では熱変形温度（ASTM D648 荷重18.6kg/cm<sup>2</sup>）、軟質結晶性樹脂では熱変形温度（ASTM D648 荷重4.6kg/cm<sup>2</sup>）でそれぞれ示す温度とする。硬質結晶性樹脂とは、ポリオキシメチレン、ナイロン6、ナイロン66等であり、軟質結晶性樹脂とは、各種ポリエチレン、ポリプロピレン等である。本発明に述べる感光性樹脂とは、紫外線等により樹脂に架橋が起こり不溶となる樹脂である。本発明の感光性樹脂は金型の表面の断熱層として使用されるため、前記の断熱層と同様に、強靱で耐熱性がある樹脂が好ましい。最も好ましい感光性樹脂は、感光性ポリイミドである。代表的な感光性ポリイミドを下記化1に示す。

## 【化1】

## a エステル結合型感光性ポリイミド



## b イオン結合型感光性ポリイミド



【0023】この感光性ポリイミドはポリイミドの前駆体であり、紫外線で架橋を起こして不溶となり、次いで行う加熱キュアでイミド環を形成して高耐熱性樹脂となる。代表的感光性ポリイミドとして、エステル型感光性ポリイミドとイオン型感光性ポリイミドがある。本発明では断熱層被覆金型の断熱層の表面に感光性樹脂を塗布し、次いで適度なシボ状に紫外線を照射して、紫外線照射した部分を架橋して不溶とし、次いで溶剤により未架橋部分を溶解して取り除き、次いで加熱キュアしてシボ状高耐熱性樹脂とする。

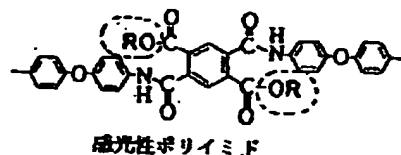
【0024】本発明に述べるシボ状とは、大小の皮シボ、ヘアライン状シボ等で、一般に合成樹脂の射出成形用金型に使用されている各種シボである。本発明を図面を用いて説明する。図1は、本発明の金型の製法の各工程を示す。図2～5は、主金型温度を50℃、ゴム強化ポリスチレンの温度が240℃で射出成形された時の金型壁面付近の温度分布の変化の計算値を示す。

【0025】図1に於いて、金属からなる金型1（1-1）の金型キャビティを構成する型壁面を耐熱性重合体からなる断熱層2で被覆する（1-2）。該断熱層2の表面に、下記化2に示す感光性ポリイミド3を塗布する（1-3）。塗布された感光性ポリイミド3の表面にシボ状マスキングフィルム4を張り付ける（1-4）。表面から紫外線を露光する（1-5）。紫外線で露光された部分の感光性ポリイミド5は下記化3に示す様に架橋が起こり、溶剤に不溶になる。露光されなかった感光性ポリイミドの部分溶剤で溶解して取り去る（1-

\*下記化4に示すポリイミド6にし、本発明が目的とするシボ状表面を有する断熱層被覆金型を得る（1-7）。

【0026】

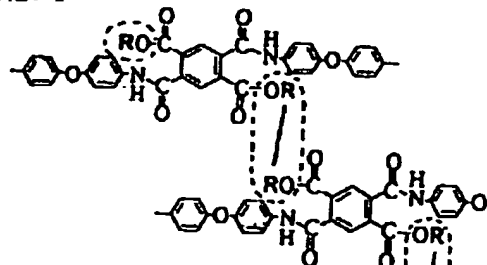
【化2】



感光性ポリイミド

【0027】

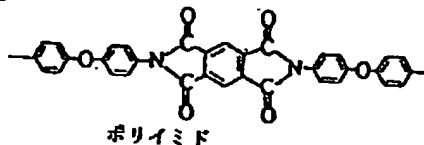
【化3】



架橋した感光性ポリイミド

【0028】

【化4】



ポリイミド

ミドの厚みにより調節できる。シボの形状はマスキングフィルムにより調節できる。感光性ポリイミドから形成されるポリイミド6は断熱層1に密着している必要がある。断熱層1と感光性ポリイミドから形成されるポリイミド6の密着性を上げるために、断熱層1に直鎖型高分子量ポリイミド前駆体溶液から形成されたポリイミドを使用し、更に該ポリイミドもイミド環が半分程度形成された半硬化ポリイミドを使用し、図1-6から図1-7に移る時の加熱キュアと一緒に100%イミド化することが特に好ましい。

【0030】本発明の断熱層被覆金型を用いて成形すると、断熱層により型表面が射出樹脂により加熱されながら成形されるため、成形品は型表面のシボ形状の再現性が良く、従って、ウエルドライン等の目立ちも少なくなり、塗装仕上げ等の後加工が省略できることになる。次に図2～図5を用いて成形時に型表面が昇温することを示す。

【0031】図2、図3、図4及び図5は主金型温度を50℃、ゴム強化ポリスチレンの温度が240℃で射出成形されたときの金型壁面付近の温度分布の変化の計算値を示して、図中の各曲線の数値は加熱された合成樹脂が冷却された金型壁面に接触してからの時間(秒)を示して、加熱された合成樹脂は型壁面に接触して、急速に冷却され、型表面は加熱された合成樹脂から熱を受けて昇温する。図に示すように、金型表面を断熱層(ポリイミド)で被覆すると(図3及び図4)、合成樹脂と接触する断熱層表面の温度上昇は大きくなり、温度低下速度も小さくなる。

【0032】断熱層で被覆されると合成樹脂が金型壁面に接触してからの時間が短いほど、型表面温度は高くなり、断熱層被覆により金型温度を大巾に上昇させたのと同等の効果が得られる。図中の秒数は合成樹脂が型表面に接触してから経過した秒数を示し、接触表面に高射出圧力がかかる時の型表面温度をこの曲線から読み取ることができる。

【0033】図5は断熱層のポリイミド表面の温度が、該表面に樹脂が接触してからの時間によってどう変化するかを示す。樹脂が型表面に接触してから0.4秒後に型表面を合成樹脂の軟化温度以上に保つにはポリイミドを0.1mmを越える厚みに被覆する必要がある。このことは金型温度と合成樹脂の軟化温度等により異なるが、一般には金型温度は50℃付近で成形され、また、実用される合成樹脂の軟化温度は100℃付近以上である。本発明を主に射出成形で説明したが、ブロー成形等の他の成形法でも同様である。

【0034】

【実施例】次の主金型、ポリイミド、感光性ポリイミドを用いる。

主金型：鋼材(S55C)でつくられ、100mm×1

有し、型表面は鏡面状である。該表面に0.02mm厚の鏡面状クロムメッキを有する。

ポリイミド前駆体：直鎖型ポリイミド前駆体、ポリイミドワニス「トレニース#3000」(東レ(株)製 商品名)。硬化後のポリイミドのTgは300℃、破断伸度60%。

感光性ポリイミド：感光性ポリイミド「バイメル」(旭化成工業(株)製 商標)。硬化後のポリイミドのTgは300℃、破断伸度は30%である。

- 10 【0035】主金型にポリイミド前駆体溶液を塗布し、160℃に加熱し、次いでこの操作を7回繰り返して0.14mm厚の断熱層を形成する。この断熱層は160℃で加熱しているため半分イミド化したポリイミドである。次に、図1に示す工程を用いて、皮シボ状表面を有する断熱層被覆金型を製作する。最後に、図1-7に示す加熱キュアを300℃で行い、断熱層と感光性ポリイミドが一体化した皮シボ状表面を有する断熱層被覆金型を製作する。該断熱層被覆金型を用いてゴム強化ポリスチレンで射出成形すると、ウエルドラインの目立ちが極めて少ない射出成形品が得られた。

【0036】

【発明の効果】本発明法で、型表面がシボ状の断熱層被覆金型を製作し、該金型で射出成形することにより、ウエルドラインの目立ちが極めて少ない成形品が得られる。この成形品は塗装等の後加工を省略することを可能にし、大いに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシボ金型を製作する工程を示す説明図である。

- 30 【図2】主金型温度を50℃、ゴム強化ポリスチレンの温度が240℃で射出成形された時の、断熱層で被覆されていない金型壁面付近の温度分布の変化の計算値を示すグラフ図である。

【図3】主金型温度を50℃、ゴム強化ポリスチレンの温度が240℃で射出成形された時の、0.1mmの断熱層で被覆された金型壁面付近の温度分布の変化の計算値を示すグラフ図である。

【図4】主金型温度を50℃、ゴム強化ポリスチレンの温度が240℃で射出成形された時の、0.5mmの断熱層で被覆された金型壁面付近の温度分布の変化の計算値を示すグラフ図である。

- 40 【図5】主金型温度を50℃、ゴム強化ポリスチレンの温度が240℃で射出成形された時の、断熱層のポリイミド表面の温度と、樹脂がポリイミド表面に接触してからの時間との関係を示すグラフ図である。

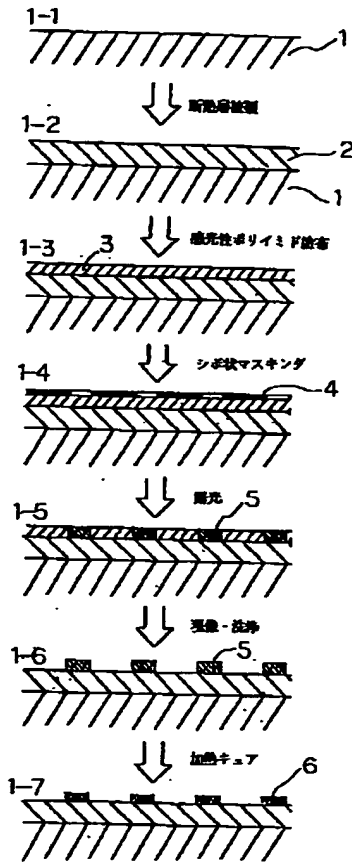
【符号の説明】

- 1 金属からなる金型
- 2 断熱層
- 3 感光性ポリイミド

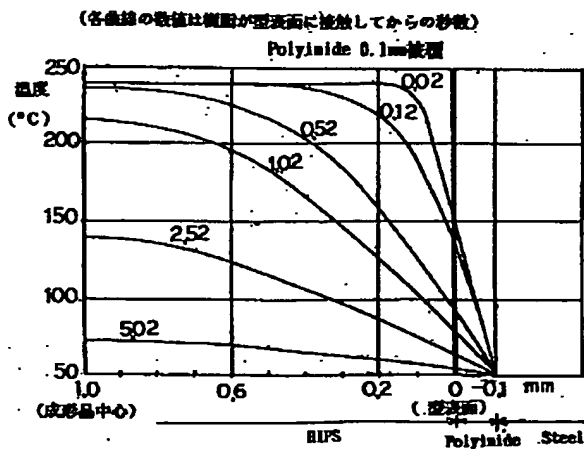
## 5 露光された感光性ポリイミド

## 6 ポリイミド

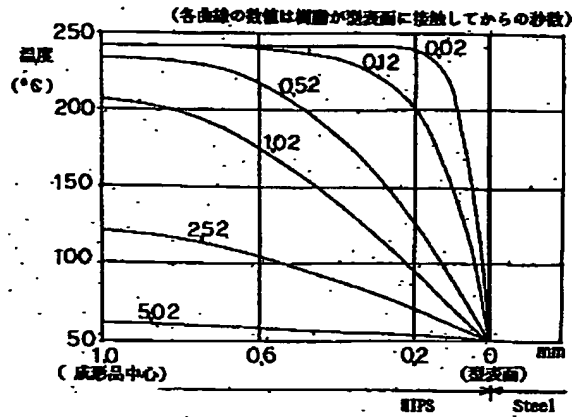
【図1】



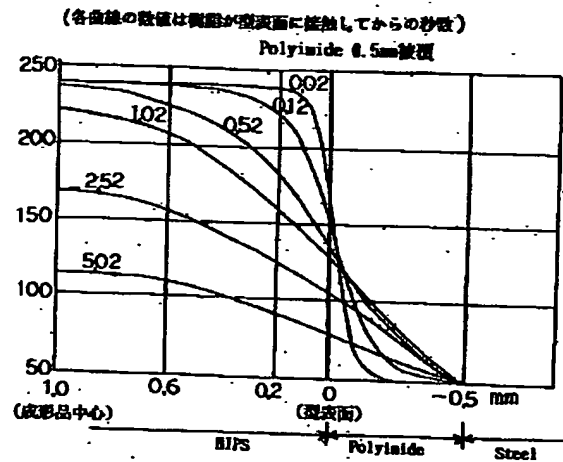
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

